

Année 1964

N° d'ordre : 106

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE
DE GÉNIE CHIMIQUE

PAR

Gérard SICLET

Licencié ès-Sciences

Détermination des constantes d'équilibre de réactions électrochimiques en phase hétérogène

Soutenue le 26 Juin 1964, devant la Commission d'Examen

MM. CH. EYRAUD .. Président

S. TEICHNER ..
Y. TRAMBOUZE } Membres du Jury

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gallieuton, 42

1964

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE
DE GÉNIE CHIMIQUE

PAR

Gérard SICLET

Licencié ès-Sciences

Détermination des constantes d'équilibre de réactions électrochimiques en phase hétérogène

Soutenue le 26 Juin 1964, devant la Commission d'Examen

MM. CH. EYRAUD .. Président

S. TEICHNER ..
Y. TRAMBOUZE } Membres du Jury

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1964

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie - Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire

DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie

Professeurs sans chaire

M. GAUME	Physique
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCKET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
M. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
M. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCQ	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique

FEUVRAIS
PICARD Claude
SCHMITT

Physique Electricité
Mathématiques
Physique H.P.C.

Maître de conférences adjoint

M. PIERRON

Chimie

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A Monsieur le Professeur CH. EYRAUD

En témoignage de mon profond respect
et de ma vive gratitude



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553420_0029

A mes PARENTS,

à mon FRERE.

INTRODUCTION

Les premières recherches fondamentales concernant l'adsorption de solutions aqueuses d'électrolytes sur l'alumine ont été entreprises principalement dans le cadre des échangeurs d'ions, et de la chromatographie d'ions minéraux. Différents auteurs liaient déjà directement l'adsorption à une capacité d'échange de l'adsorbant (1) (2) (34). En 1953, FRICKE, NEUGEBAUER et SCHÄFER (3) expérimentant sur une alumine de structure γ précisaient la réaction chimique avec le chlorure cuivrique.

Très rapidement les recherches s'orientent dans le sens des propriétés chimiques "acides" des masses de contact, constituées d'alumine ou de gels mixtes silice - alumine. D'une manière générale les divers travaux tendent à prouver que les centres acides dans les catalyseurs silice - alumine sont disposés exclusivement en surface, et sont dus à un déficit local en électrons (4). D'après TAMELE la substitution d'un atome d'aluminium "tricoordonné" à un atome de silice "tétracoordonné", provoque à la surface du produit un déficit en charges positives sur l'ion aluminium, responsable de l'acidité de Lewis (5). La paire d'électrons manquante peut être alors fournie par un donneur d'électrons, tel que l'eau ou certains produits organiques.

Bien que l'acidité d'une alumine pure soit beaucoup plus faible que celle d'un gel mixte, on l'attribue à la même cause : un déficit local en électrons. Une déshydratation suffisante de la surface fera apparaître une tendance des atomes d'aluminium superficiels à acquérir une paire d'électrons, et à former ainsi une acidité du type Lewis, alors qu'en milieux aqueux l'ionisation possible du proton de la molécule d'eau fixée induira une acidité protonique. PLANK (6), DE MOURGUES et TRAMBOUZE (7) (8) ont proposé un dosage potentiométrique par une base (acétate d'ammonium)

de l'acidité protonique développée par une surface. D'autres auteurs, voulant expliquer les propriétés acides et basiques d'échangeurs minéraux, ont appliqué aux réactions d'échanges les lois des équilibres chimiques (9) à (17). Malheureusement la méconnaissance de l'adsorption anionique sur les sites actifs d'une part, de leur nature chimique et de leur stabilité d'autre part, n'a généralement pas permis aux divers chercheurs de vérifier les lois régissant les réactions chimiques superficielles.

Dans le présent travail, nous avons précisé le comportement d'un oxyde d'aluminium divisé, étudié par LENOIR (9), en présence de solutions aqueuses de certains sels de cuivre. Nous avons évité l'écueil d'une dissolution d'ions aluminium (18) (10), par l'emploi d'une alumine stable, de structure $\ominus$, difficilement soluble et de solutions relativement peu acides de pH compris entre 4 et 5.

Dans un premier chapitre nous exposons les techniques générales employées pour l'étude de l'adsorption des sels métalliques, et les méthodes analytiques utilisées pour le dosage des éléments constituant le système : oxyde d'aluminium - solution ionique. Dans une seconde partie nous mettons en évidence des réactions électrochimiques d'échanges anioniques et cationiques dont les constantes respectives peuvent être déterminées. Nous comparons la limite de fixation ionique, avec la quantité d'ions chimisorbée à haute température, mesurée par GERY (19). Les mêmes études, réalisées sur le produit préalablement chauffé à une température supérieure à 500° C, fournissent également des résultats interprétables en termes de réactions acido-basiques, et permettent ainsi la détermination de nouvelles constantes d'équilibre, relatives à de nouveaux sites créés par chauffage. Nous terminons par une étude de l'origine de ces nouveaux sites.

Ces travaux ont été effectués dans le laboratoire de Génie Chimique de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur Charles EYRAUD, à qui nous exprimons notre profonde gratitude pour l'aide constante qu'il nous a apportée dans l'élaboration de cette thèse. Nous le remercions de nous avoir fait bénéficier de sa très grande compétence.

Qu'il nous soit permis de remercier ici Monsieur le Professeur TEICHNER, pour les suggestions précieuses qu'il a bien voulu nous faire dans le cadre de la structure électronique des oxydes stoechiométriques.

Nous sommes heureux de dire notre vive reconnaissance à Madame LENCIR, Chargée de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, pour l'aide constante qu'elle nous a prodiguée et l'intérêt constructif qu'elle a manifesté tout au long de ces recherches.

Nous devons beaucoup au Département de Physico-Chimie du Commissariat à l'Energie Atomique qui a bien voulu s'intéresser à ce travail, en faciliter l'achèvement et envisager les développements ultérieurs.

Nous remercions Messieurs les Professeurs EYRAUD, TEICHNER et Monsieur TRAIBOUZE, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, qui nous ont fait l'honneur de présider et constituer ce jury de thèse.

Enfin que tous nos camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie, en particulier Madame RICHOU-SAUCET, Chef de Travaux, et Monsieur GERY, Assistant à l'Institut National des Sciences Appliquées, pour leur active et fructueuse collaboration.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I -- REACTIF SOLIDE

Nous avons utilisé une alumine très pure de structure Θ , de surface spécifique $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Les particules d'alumine de forme sensiblement sphérique, sans porosité interne, ont un diamètre moyen de $300 \text{ \AA}$ (9). Ce produit, provenant de la société DEGussa, a été préparé par hydrolyse de chlorure d'aluminium dans la flamme d'un chalumeau (20) (21).

Le protocole de préparation et les pollutions ultérieures entraînent la présence à la surface de l'oxyde d'autres éléments que l'aluminium et l'oxygène. Parmi les plus importants il nous faut signaler l'eau et le chlore. L'eau est mise facilement en évidence et peut être déterminée quantitativement par perte au feu (9). La chaleur isostérique d'adsorption d'eau dans un intervalle de température de 534° C à 723° C a été déterminée. L'énergie de fixation de la vapeur d'eau suit une loi exponentielle en fonction du taux de recouvrement de la surface. La teneur en chlore, voisine de 0,25% en poids, n'a pas pour origine une adsorption physique d'acide chlorydrique, car elle résiste à un chauffage prolongé à 200° C à l'air (21) (19). De plus, nous le préciserons dans la suite de notre travail, la mise en solution de cette impureté se fait très facilement par immersion de l'alumine dans certaines solutions de sels métalliques. L'analyse minérale montre que le chlore en solution est uniquement à l'état d'ions Cl^- .

La spectrométrie d'émission indique en outre la présence en quantité négligeable de titane (0,01 %).

II - PROTOCOLE D'ADSORPTION

Une étude systématique a été menée précédemment par MICHOU-SAUCET (22), qui mettait en présence une quantité déterminée d'alumine avec une solution de sel métallique. Au bout du temps nécessaire à l'équilibre des réactions, les phases solide et liquide étaient séparées par centrifugation. Par analyse minérale de la solution ainsi obtenue, il était possible de connaître la quantité d'ions adsorbés par le solide. Cet auteur a mis ainsi en évidence l'existence d'une saturation en cuivre adsorbé, pour des solutions de départ de sulfate de cuivre de concentrations égales ou supérieures à 0,1 molaire.

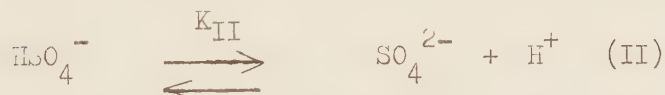
La détermination de constantes d'équilibre demandant un contrôle rigoureux de température, nous avons opéré différemment.

1°) Réaction de l'alumine avec des solutions de sulfate de cuivre

Les solutions sont préparées par dissolution d'un sel pentahydraté dans l'eau distillée exempte de gaz carbonique. Pour les concentrations 3 à 30.10⁻³ molaire que nous utilisons, la dissociation ionique est pratiquement complète (33) ; le pH des solutions est entièrement régi par les deux équilibres ioniques suivants :



$$\text{avec } K_I = 10^{-8}$$



$$\text{avec } K_{II} = 10^{-2}$$

Quatre grammes d'alumine sont mis en suspension dans 100 ml de solution contenue dans un récipient thermostaté à 22° C. Après une mise en contact suffisante pour que l'équilibre réactionnel soit atteint, la sédimentation

des particules permet de recueillir une quantité suffisante de solution exempte de grains d'alumine. Cette extraction doit se faire très rapidement afin de ne pas perturber les équilibres mis en jeu.

La recherche de constantes d'équilibre implique une étude dans le domaine de concentration inférieur à celui qui entraîne la saturation de la surface de l'oxyde. Nous avons donc utilisé des solutions très diluées. La différence de concentration ionique entre la solution initiale et la solution recueillie nous donne avec une bonne précision la quantité d'ions adsorbés.

2°) Réaction de l'alumine avec des solutions de nitrate de cuivre

Nous utilisons le sel trihydraté. Seul subsiste en solution l'équilibre (I) relatif à l'hydrolyse de l'ion cuivrique.

Le mode opératoire est le même que précédemment. Néanmoins une difficulté se présente, du fait de l'absence de sédimentation des particules dans les solutions de nitrate de cuivre. Pour séparer les deux phases nous avons opéré par filtration sur verre fritté, sous pression réduite. Le volume de liquide recueilli sous le filtre doit être très faible en comparaison du volume de suspension sur le filtre, afin de ne pas perturber les équilibres chimiques mis en jeu par des variations de concentration.

Il semble préférable d'utiliser le dispositif décrit par HOLTZ-MANN (23). Cet auteur utilise une cellule à deux compartiments séparés par un filtre très fin en verre fritté pour éviter une possible adsorption du réactif sur le filtre. Une suspension aqueuse d'oxyde est placée dans un compartiment, la solution saline considérée dans l'autre. Après agitation de l'ensemble à température constante pour établir l'équilibre, les conditions de concentration sont les mêmes dans la solution que dans le liquide intermicellaire de la suspension. Il suffit de recueillir la solution et d'étudier sa nouvelle composition.

III - ANALYSE CHIMIQUE DES SOLUTIONS

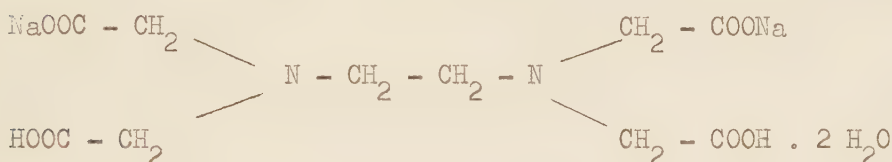
1°) Mesure du pH

La mesure potentiométrique du pH, à l'aide d'une électrode de verre associée à une électrode au calomel saturé, donne directement l'activité des ions H^+ .

2°) Dosage potentiométrique à l'aide de l'E.D.T.A. des ions Al^{3+} Cu^{2+} et SO_4^{2-}

a) Réactif :

Nous utilisons l'anaklepton ou dihydrate du sel disodique de l'acide éthylènediamine tétracétique (E.D.T.A.) représenté par H_4Y (nous désignons par l'abréviation Y l'anion de l'E.D.T.A.)



Les applications analytiques de l'anaklepton sont basées sur sa propriété de former des complexes avec les métaux di et trivalents. La formation de ces complexes s'effectue toujours en proportion moléculaire entre le métal et l'anaklepton.



Pour obtenir un dosage précis un certain nombre de conditions doivent être respectées, particulièrement en ce qui concerne le pH.

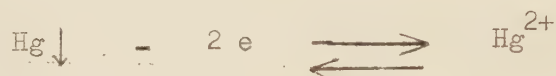
En effet Y représente l'anion d'un tétracide (27) :

$$pk_1 = 2, \quad pk_2 = 2,7, \quad pk_3 = 6,2, \quad pk_4 = 10,3$$

et dans les réactions en cause les protons sont compétitifs des ions métalliques.

b) Principe du dosage potentiométrique (25)

Soit une électrode de mercure, en présence d'ions mercuriques on a en principe :



et par application de la formule de Nernst :

$$E_q = E_o + 0,029 \log (\text{Hg}^{2+})$$

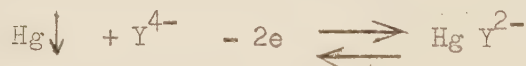
E_q étant le potentiel à l'équilibre, E_o la constante caractéristique du système oxydo-réducteur considéré, et (Hg^{2+}) l'activité de l'ion mercurique. Si nous ajoutons l'E.D.T.A. à la solution, nous pouvons, sans faire intervenir le degré de dissociation de l'acide, écrire les réactions suivantes :



avec :

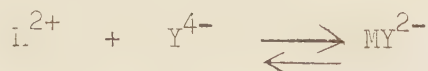
$$K = \frac{(\text{Hg}) (\text{Y}^{4-})}{(\text{Hg Y}^{2-})} = 10^{-20}$$

Le système oxydo-réducteur devient :



$$\text{avec} \quad E_q = E_1 + 0,029 \log \frac{(\text{Hg Y}^{2-})}{(\text{Y}^{4-})}$$

Si dans la solution nous réalisons une réaction avec Y^{4-} , par exemple :



avec $K_{11} = \frac{(M^{2+})(Y^{4-})}{(MY^{2-})}$

Il peut apparaître un nouveau système oxydo-réducteur :



Pour les ions qui nous intéressent, les valeurs de la constante K_M s'établissent ainsi :

$$K_{Cu^{2+}} = 10^{-16}, \quad K_{Ba^{2+}} = 10^{-8}, \quad K_{Al^{3+}} = 10^{-15}$$

Dans les exemples considérés, le complexe $Hg Y^{2-}$ est donc plus stable que le complexe MY^{2-} ou MY^- , les cations M^{2+} ou M^{3+} ne peuvent pas réagir sur $Hg Y^{2-}$.

A la solution à doser, on ajoute un peu de $Hg Y^{2-}$ dont la concentration restera sensiblement constante au cours du titrage. (En réalité la présence en faible quantité d'ions Hg^{2+} dus à l'électrode et l'addition d'une quantité infime d'E.D.T.A. suffisent à assurer le potentiel de départ). Au cours du dosage on a donc en présence M^{2+} ou M^{3+} , $Hg Y^{2-}$, $M Y^{2-}$ ou MY^- .

Le potentiel pris par l'électrode de mercure est :

$$E_2 = E_2 + 0,029 \log \frac{(Hg Y^{2-})(M^{2+})}{(M Y^{2-})}$$

Après le point équivalent on a en solution $Hg Y^{2-}$, MY^{2-} ou MY^- et Y^{4-} en excès :

$$E_1 = E_1 + 0,029 \log \frac{(Hg Y^{2-})}{(Y^{4-})}$$

La courbe de titrage $E_q = f(Y^{4-} \text{ ajouté})$ se caractérise par une variation de potentiel très nette au passage du point équivalent.

Mode opératoire :

Nous utilisons un montage à deux électrodes : une électrode de mercure et une électrode de référence au calomel saturé. La solution à doser est amenée au pH convenable par addition d'ammoniaque. La précision des dosages est excellente pour des concentrations molaires variant de 10^{-2} à 10^{-3} .

c) Dosage des ions Cu^{2+} dans une solution de sulfate de cuivre :

En ajoutant progressivement l'anaklepton dans la solution à pH 8, nous observons une brusque chute de potentiel, correspondant à la fin de la réaction :



d) Dosage des ions SO_4^{2-} dans une solution de sulfate de cuivre :

L'ion sulfate est précipité sous forme de $SO_4 Ba$ en milieu acide par addition d'un excès de chlorure de baryum à la solution. La connaissance de la quantité de baryum restant nous donne avec une excellente précision la concentration en sulfate. La réaction de dosage, effectuée à pH 10 s'écrit :



La présence d'ions carbonate perturbant le titrage, celui-ci est effectué sous atmosphère d'azote avec des réactifs dont le gaz carbonique a été préalablement éliminé. Un étalonnage précis a montré que l'entraînement des ions Cu^{2+} et SO_4^{2-} , par le précipité de sulfate de baryum, pouvait être considéré comme négligeable.

Il est possible de doser successivement les ions Cu^{2+} et Ba^{2+} dans la même solution à pH 10, comme le montre la courbe de titrage de la figure 1. En effet, les constantes K_M de ces deux ions étant très différentes, nous obtenons deux vagues parfaitement distinctes correspondant respectivement aux réactions (III) et (IV). Néanmoins la faible chute de potentiel relative au cuivre rend le dosage de celui-ci sensiblement moins précis qu'à pH 8.

e) Dosage des ions Cu^{2+} et Al^{3+} dans une solution de sel cuivrique.

Soit une solution de sel cuivrique contenant des cations Al^{3+} . Dans une première phase nous déterminons la somme des concentrations en Cu^{2+} et Al^{3+} . En effet, ces deux cations sont complexés de façon identique par l'EDTA à pH 8. Il faut noter cependant que la réaction :



est plus lente que la réaction (III).

Dans une seconde phase nous complexons l'aluminium de la solution par addition d'acide oxalique, à raison de 0,1 M d'acide pour 10^{-3} M de Al^{3+} . L'aluminium est alors complètement masqué. Nous retrouvons une courbe de titrage analogue aux précédentes, et correspondant uniquement à la concentration en Cu^{2+} de la solution. Nous déduisons de ces deux résultats la teneur en cations Al^{3+} .

Nous avons ainsi étudié systématiquement nos solutions de sels cuivriques après réaction avec l'oxyde d'aluminium. Nous n'avons jamais décelé la présence d'ions aluminium en quantité mesurable.

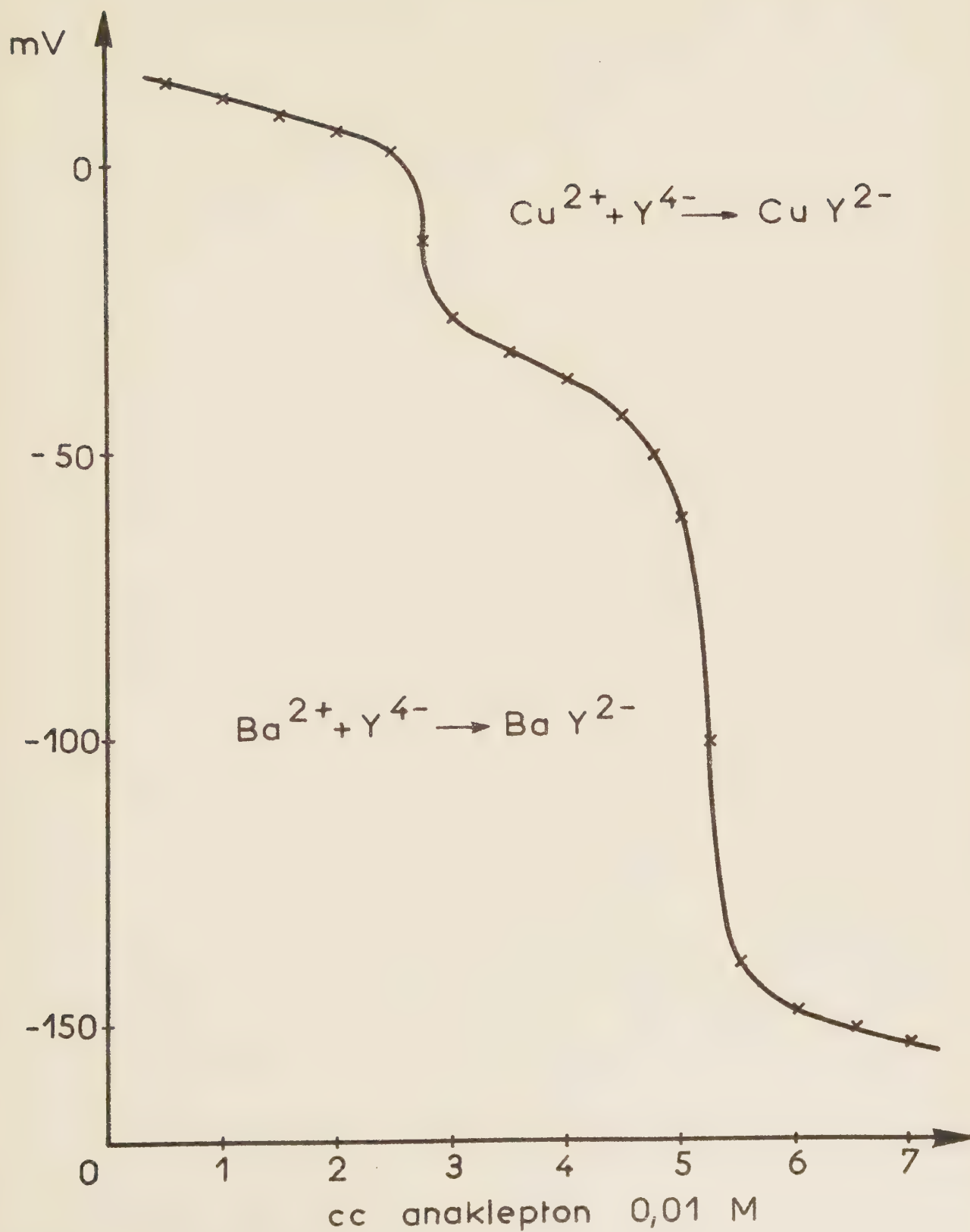
3°) Dosage polarographique du nitrate

a) Principe

KOLTHOFF, HARRIS et MATSUYAMA ont découvert que la réduction des ions uranyle, à une électrode de mercure, catalyse la réduction des ions nitrate (26). En milieu $\text{HCl } 10^{-2} \text{ N}$, la courbe de réduction de UO_2^{2+} se compose de deux vagues correspondant aux réactions successives :



FIGURE 1



Si on ajoute du nitrate, la première vague est inchangée, mais la hauteur de la seconde augmente notablement, le potentiel de demi-vague de la seconde réaction étant voisin de - 1 volt avec une électrode au calomel saturé. Il y a catalyse de la réduction de NO_3^- par UO_2^{2+} .

Avec des solutions $2 \cdot 10^{-4}$ M en ions uranyle l'intensité limite obtenue est proportionnelle à la concentration des ions nitrate, à condition que celle-ci soit inférieure ou égale à $0,5 \cdot 10^{-3}$ M. L'électrolyte support est une solution décimale de KCl et de HCl.

b) Mode opératoire

Nous traçons en premier lieu une courbe témoin avec une solution constituée uniquement d'ions uranyle dans l'électrolyte support.

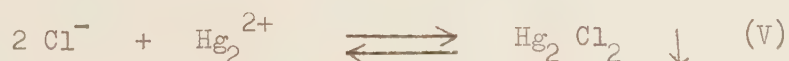
Le même essai est effectué avec une solution contenant en outre une quantité de nitrate variant de 0,1 à $0,5 \cdot 10^{-3}$ M. On soustrait alors de la hauteur de vague ainsi déterminée la hauteur de vague de l'essai témoin. Nous obtenons le courant de diffusion du nitrate. Avec des solutions de concentrations connues en nitrate de cuivre, nous traçons la droite d'étalonnage :

$$i_D = f(\text{NO}_3^-)$$

La détermination du palier de diffusion nous permet alors d'obtenir directement le titre d'une solution inconnue.

4°) Dosage du chlore

Au procédé classique du dosage potentiométrique des halogénures par argentométrie (27) nous avons préféré une méthode plus précise utilisant le chlorure mercureux. Le réactif est une solution de nitrate mercureux préalablement étalonnée. La réaction de dosage s'écrit :



$K = 10^{-18}$ étant le produit de solubilité du précipité.

Le couple : électrode indicatrice de mercure et électrode de référence au sulfate mercurieux, permet de suivre la réaction. Le point d'équivalence est défini par le point d'inflexion de la courbe :

$$E_q = f (Hg_2^{2+} \text{ ajouté})$$

Cette méthode permet un dosage rapide et précis des ions chlore pour des concentrations voisines de 10^{-4} M.

CHAPITRE II

DETERMINATION DES CONSTANTES D'EQUILIBRE DES REACTIONS

I - PRINCIPE DE LA METHODE

Il s'agit de déterminer la constante de stabilité du complexe oxyde d'aluminium - ion adsorbé, formé selon une réaction du type :

(7) (9 à 17) (22)



B étant un ion provenant de l'oxyde.

Les sites actifs étant répartis à la surface du solide et assez éloignés les uns des autres, nous les supposerons statistiquement assimilables à des ions en solution. Nous appliquerons alors la loi d'action de masse :

$$K = \frac{(\text{solide} - \text{X}) (\text{B})}{(\text{solide} - \text{B}) (\text{X})}$$

(solide - X), (B), (solide - B), (X) étant les activités des composés correspondants. L'activité est reliée à la concentration par la relation :

$a = c f$. f, appelé coefficient d'activité, est calculé d'après l'équation de Debye valable en solution diluée :

$$-\log f = 0,505 \, Z^2 \sqrt{\mu}$$

Z représente la charge de l'ion considéré, μ est la force ionique de la solution représentée par la relation :

$$\mu = \frac{1}{2} (Z_1^2 c_1 + Z_2^2 c_2 + \dots)$$

$Z_1, Z_2, \dots$ étant les charges des divers ions et $C_1, C_2, \dots$ leurs concentrations.

Nous supposons la position des sites fixe à la surface de l'oxyde. Leur nombre restreint (1 pour $95 \text{ \AA}^2$) implique pour chacun un isolement suffisant permettant de considérer leur coefficient d'activité égal à 1 .

Pour des solutions de concentration initiale connue en anions et cations, contenant une quantité d'oxyde d'aluminium égale à 40 grammes par litre .

- nous déterminerons les nouvelles concentrations des ions en solution après réaction.

- nous calculerons par différence la concentration en complexe formé.

Nous en déduisons les schémas réactionnels les plus satisfaisants pour l'interprétation du phénomène.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX : ISOTHERMIES D'ADSORPTION

Tous nos résultats sont exprimés en molécules-grammes par litre ou moles (symbole M). Les quantités d'ions chimisorbés, en atome-gramme ou ion-gramme par litre, correspondent à l'immersion de 40 g d'alumine dans un litre de solution saline.

1°) Cas du sulfate de cuivre

Les courbes (1) et (2) de la figure 2 représentent l'adsorption des ions Cu^{2+} et SO_4^{2-} , en fonction de l'activité à l'équilibre de ces mêmes ions. Tout le chlore présent à la surface de l'alumine est libéré dans la solution, soit $2,9 \cdot 10^{-3} M$. Si nous opérons dans un domaine de concentration supérieur (solutions de $\text{SO}_4 \text{ Cu}$ de concentrations supérieures à $0,1 M$), nous observons une fixation constante de cations Cu^{2+} sensiblement égale à $3,5 \cdot 10^{-3} M$ (22).

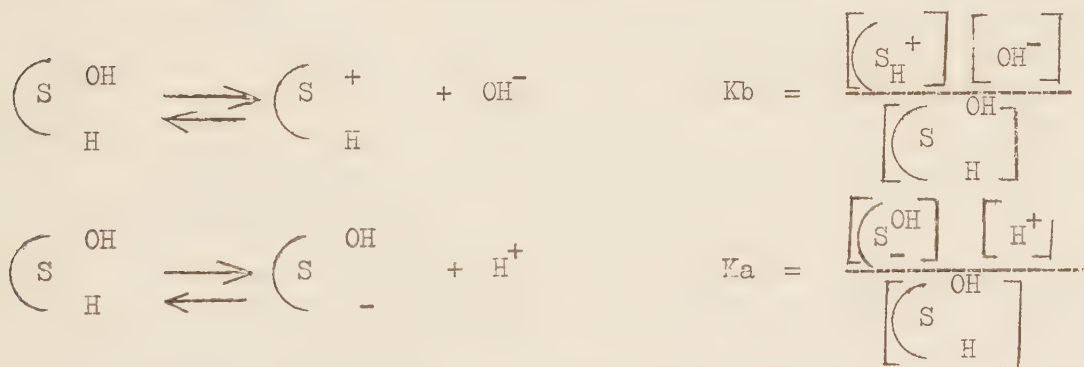
2°) Cas du nitrate de cuivre

Les courbes (1) de la figure 3 et (3) de la figure 4 représentent l'adsorption des ions Cu^{2+} et NO_3^- , en fonction de l'activité à l'équilibre des ions Cu^{2+} et NO_3^- de la solution. La quantité d'ions Cl^- libérée dans la solution est une fonction croissante de la concentration des solutions de nitrate de cuivre, dans le domaine étudié (courbe (2) de la figure 3). Pour des concentrations supérieures nous retrouvons la limite de fixation des ions Cu^{2+} voisine de $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Comme l'ont observé d'autres chercheurs (28) (10) (22) nous notons dans tous les cas une modification du pH de la solution après réaction avec l'alumine.

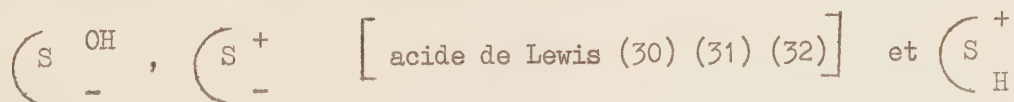
III - INTERPRETATION

Nous considérons qu'une surface pure d'oxyde d'aluminium, en présence d'eau pure, est soumise théoriquement aux équilibres suivants (29).



On suppose donc qu'un centre actif cationique est toujours associé à un centre anionique. L'ensemble constitue ce que nous appellerons un site actif (9).

Compte tenu des conditions expérimentales les formes



sont en quantité négligeable.

① ion-g Cu adsorbé / 40g Al_2O_3 θ

② ion-g SO_4^{--} adsorbé / 40g Al_2O_3 θ

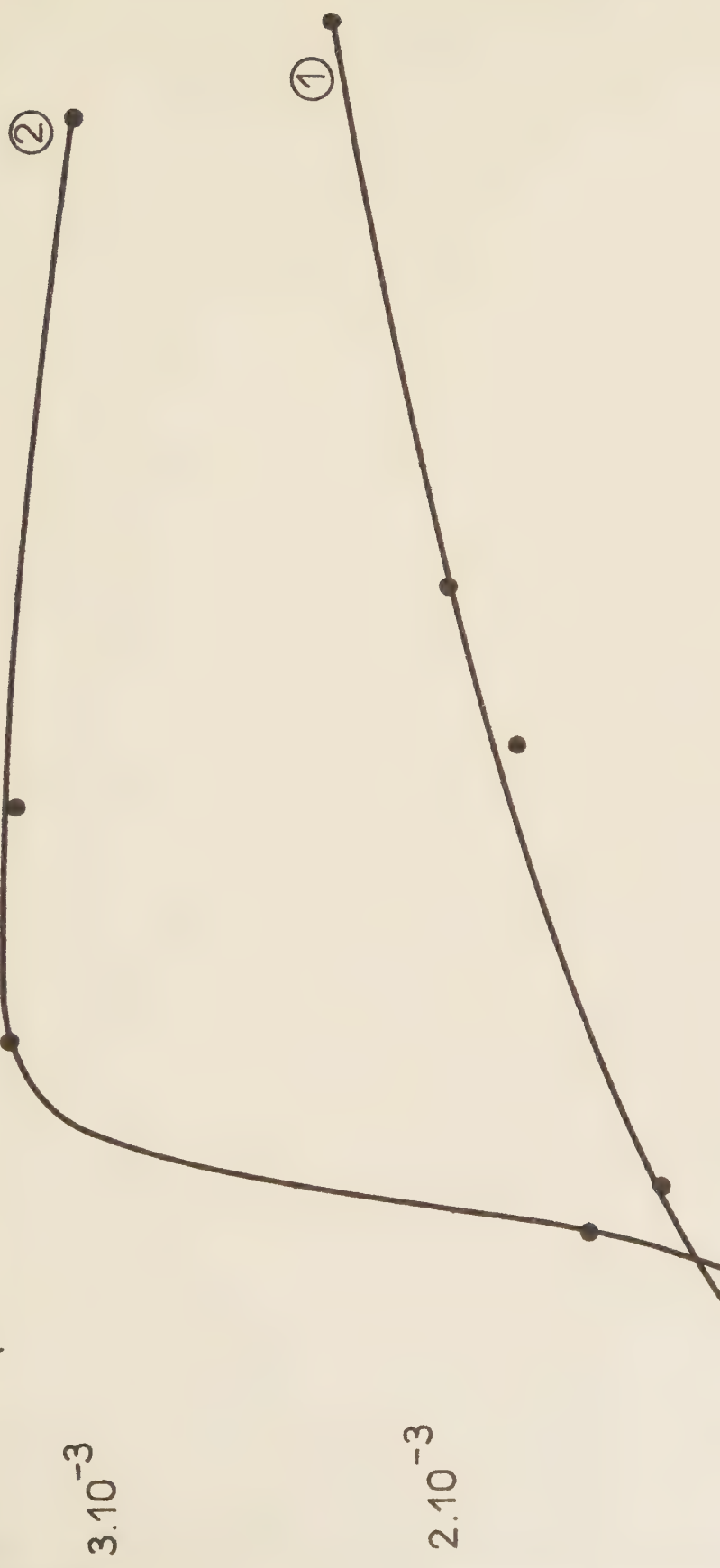


FIGURE 2

activité à l'équilibre de
 $\text{Cu}^{++}(1)$ et $\text{SO}_4^{--}(2)$

FIGURE 3

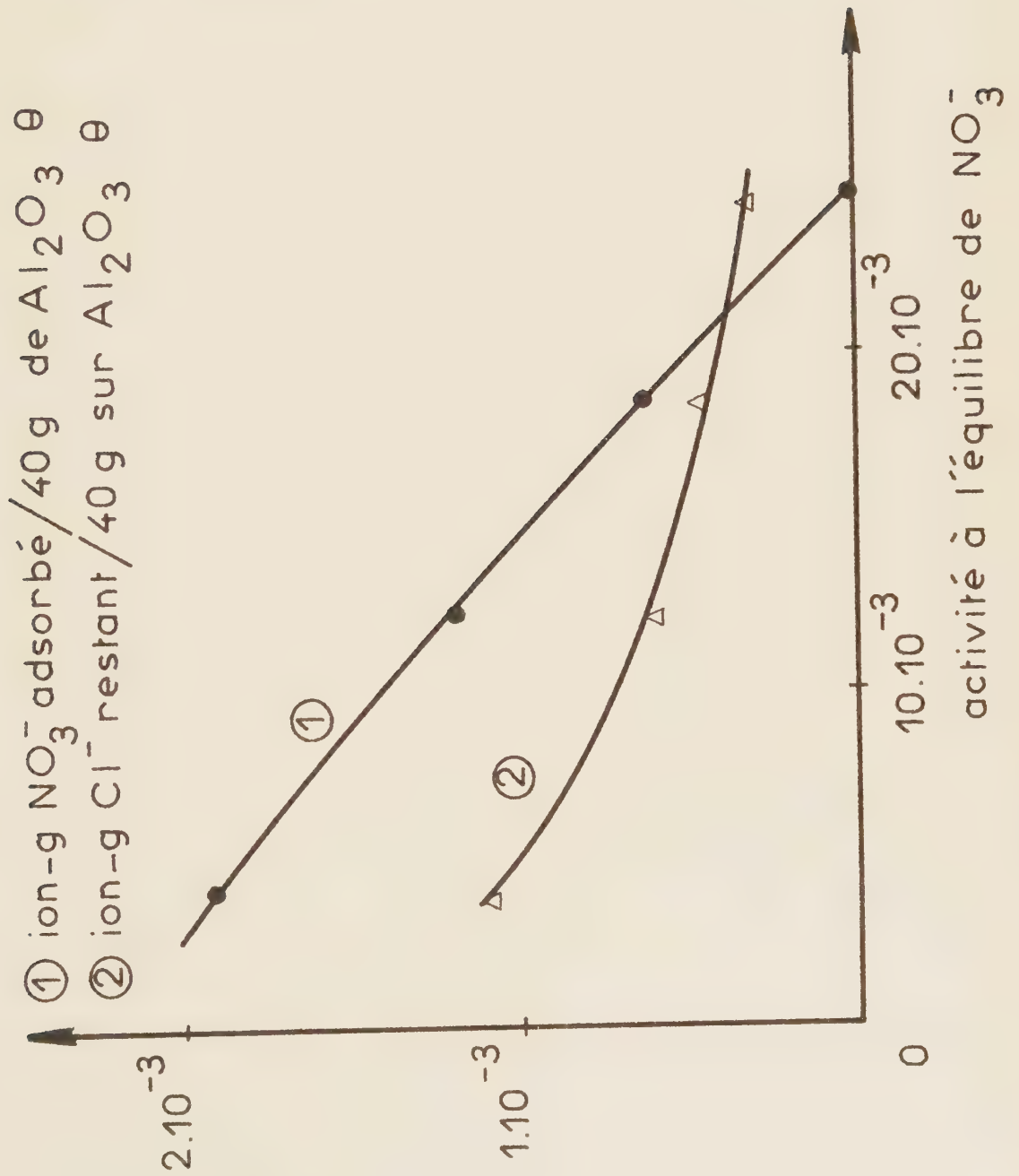
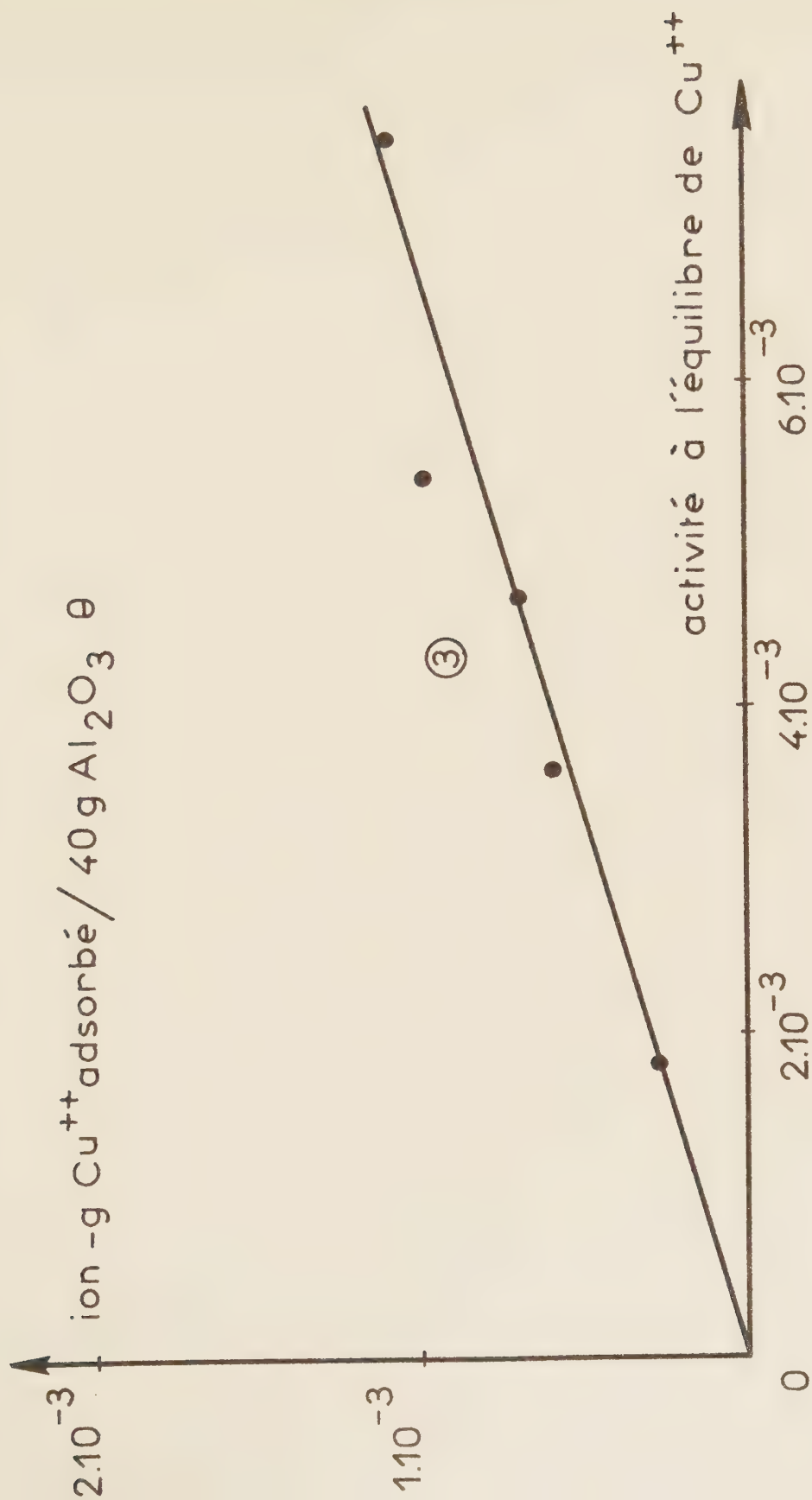


FIGURE 4



Une étude systématique des différents cas possibles montre que l'alumine, immergée dans une solution de sulfate ou de nitrate cuivrique, est soumise aux réactions équilibrées suivantes (figure 5).

Les réactions (1) à (5) ci-dessus ne sont pas les seules possibles mais les plus importantes. En effet nous avons négligé l'action secondaire de certains ions complexes en solution, comme par exemple : Cl Cu^+ , Cu OH^+ , $\text{SO}_4 \text{H}^-$, en très faibles concentrations.

Soit q la quantité de cuivre fixé, q' celle de l'anion autre que le chlore, N le nombre total de sites actifs, déterminé en se plaçant dans les conditions optimales de fixation d'anions et de cations (fortes concentrations, pH convenable). Cette saturation $N = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ correspond au nombre de moles d'eau adsorbées avec une grande énergie, représenté par la partie exponentielle du spectre d'énergie (19) (poids d'eau adsorbé par gramme d'alumine inférieur à 1,5 mg). Nous avons d'autre part admis que tout le chlore était superficiel, hypothèse vérifiée par les conséquences. Soit Cl_T la quantité totale de chlore combinée à l'alumine, déterminée sur le produit initial par attaque à la soude, et Cl^- la quantité de chlore libérée dans la solution. Nous obtenons les équations (6) à (10) de la figure 5. Le signe $[\quad]$ représente l'activité de l'élément considéré.

IV - CALCUL DES CONSTANTES D'EQUILIBRE

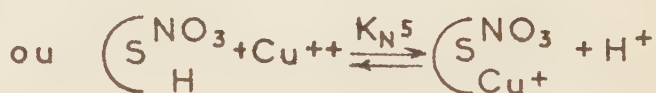
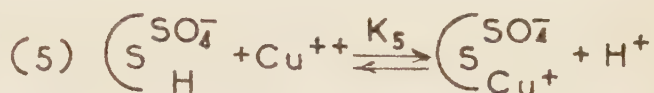
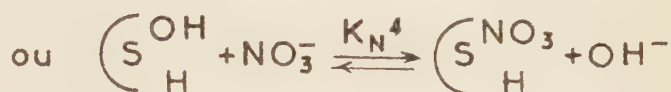
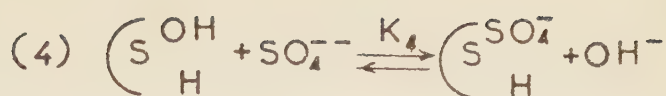
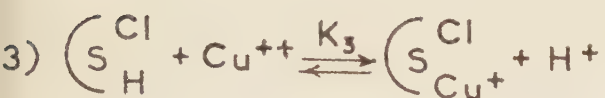
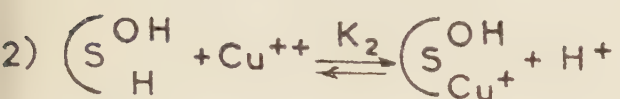
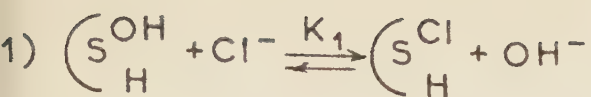
1°) Cas du sulfate de cuivre

Nous constatons expérimentalement que tout le chlore présent sur l'alumine est libéré dans la solution, donc :

$$[\text{Cl}_T] - [\text{Cl}^-] = 0$$

Considérons la courbe (2) figure 2, l'adsorption anionique est très proche du maximum pour une activité des ions SO_4^{2-} voisine de $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Nous pouvons faire l'approximation $q' = N$ dans l'équation (10).



$$6) \quad q = \left[\left(S_{\text{Cu}^+}^{\text{OH}} \right] + \left[\left(S_{\text{Cu}^+}^{\text{Cl}} \right] + \left[\left(S_{\text{Cu}^+}^{\text{SO}_4^-} \right] \text{ ou } \left[\left(S_{\text{Cu}^+}^{\text{NO}_3} \right]$$

$$7) \quad q' = \left[\left(S_{\text{H}}^{\text{SO}_4^-} \right] + \left[\left(S_{\text{Cu}^+}^{\text{SO}_4^-} \right]$$

$$\text{ou} \quad q' = \left[\left(S_{\text{H}}^{\text{NO}_3} \right] + \left[\left(S_{\text{Cu}^+}^{\text{NO}_3} \right]$$

$$8) \text{Cl}_T - \text{Cl}^- = \left[\left(S_{\text{H}}^{\text{Cl}} \right] + \left[\left(S_{\text{Cu}^+}^{\text{Cl}} \right]$$

$$9) \quad N = \left[\left(S_{\text{H}}^{\text{OH}} \right] + \left[\left(S_{\text{Cu}^+}^{\text{OH}} \right] + \left[\left(S_{\text{Cu}^+}^{\text{Cl}} \right] + \left[\left(S_{\text{H}}^{\text{Cl}} \right] + \left[\left(S_{\text{H}}^{\text{SO}_4^-} \right] + \left[\left(S_{\text{Cu}^+}^{\text{SO}_4^-} \right] \right. \right.$$

$$10) \frac{q}{[\text{Cu}^{++}]} = \frac{q' \cdot K_5}{[\text{H}^+] + K_5 [\text{Cu}^{++}]} + \frac{[\text{Cl}_T - \text{Cl}^-] K_3}{[\text{H}^+] + K_3 [\text{Cu}^{++}]} + \frac{[N - q' - \text{Cl}_T + \text{Cl}^-] K_2}{[\text{H}^+] + K_2 [\text{Cu}^{++}]}$$

Figure 5

Nous en déduisons :

$$K_5 = \frac{\left[\begin{array}{c} \text{SO}_4^- \\ \text{S} \\ \text{Cu}^+ \end{array} \right] \left[\text{H}^+ \right]}{\left[\begin{array}{c} \text{SO}_4^- \\ \text{S} \\ \text{H} \end{array} \right] \left[\text{Cu}^{2+} \right]} \approx \underline{3,6 \cdot 10^{-3}}$$

La quantité q' est inférieure à N pour les autres régions de la courbe.
La constante d'équilibre K_5 étant connue, nous obtenons pour les trois autres points expérimentaux :

$$K_2 = \frac{\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{Cu}^+ \end{array} \right] \left[\text{H}^+ \right]}{\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{H} \end{array} \right] \left[\text{Cu}^{2+} \right]} \approx \underline{1,5 \cdot 10^{-3}}$$

Exprimons la valeur K_4 à partir des équations réactionnelles précédentes :

$$(11) \quad K_4 = \frac{q' \cdot K_e \left(\left[\text{H}^+ \right] + K_2 \left[\text{Cu}^{2+} \right] \right)}{\left[\text{SO}_4^{2-} \right] \left[N - q' \right] \left[\text{H}^+ \right] \left(\left[\text{H}^+ \right] + K_5 \left[\text{Cu}^{2+} \right] \right)}$$

$$\text{avec } K_e = \left[\text{H}^+ \right] \left[\text{OH}^- \right]$$

Soit :

$$K_4 = \frac{\left[\begin{array}{c} \text{SO}_4^- \\ \text{S} \\ \text{H} \end{array} \right] \left[\text{OH}^- \right]}{\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{H} \end{array} \right] \left[\text{SO}_4^{2-} \right]} \approx \underline{10^{-6}}$$

2°) Cas du nitrate de cuivre

Nous observons sur les courbes (1) et (2) de la figure 3 que $[Cl_T] - [Cl^-] = 0$ et $q' = 0$ pour des activités supérieures à $25 \cdot 10^{-3}$ N. Nous obtenons pour K_2 une valeur identique à celle déterminée précédemment avec le sulfate de cuivre.

L'équation (10) ne permet pas de déterminer séparément les constantes K_5 et K_3 . Néanmoins les calculs effectués montrent que l'adsorption de cuivre sur les sites du type $\begin{pmatrix} S & Cl \\ & H \end{pmatrix}$ peut être considérée comme négligeable.

En effet négliger le terme $\begin{pmatrix} S & Cl \\ & Cu^+ \end{pmatrix}$ entraîne une valeur sensiblement constante pour K_{n5} calculé à partir des trois premiers points de la courbe (1) de la figure 3, la concentration en chlore adsorbé sur l'alumine étant très faible pour le dernier point considéré. D'autre part des essais d'adsorption, effectués avec des solutions très diluées de chlorure cuivrique, ont mis en évidence une fixation négligeable en cuivre.

Nous utilisons alors l'expression :

$$\frac{q}{[Cu^{2+}]} = \frac{q' \cdot K_{n5}}{[H^+] + K_{n5} [Cu^{2+}]} + \frac{[N - q' - Cl_T + Cl^-] K_2}{[H^+] + K_2 [Cu^{2+}]}$$

d'où

$$K_{n5} = \frac{\begin{bmatrix} S & NO_3 \\ & Cu^+ \end{bmatrix} [H^+]}{\begin{bmatrix} S & NO_3 \\ & H \end{bmatrix} [Cu^{2+}]} \approx 10^{-3}$$

Exprimons maintenant la valeur de K_{n4} . Nous gardons l'approximation précédente, c'est-à-dire $\left(\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cu}^+ \end{smallmatrix} \right)$ en quantité négligeable :

$$K_{n4} = \frac{q' \cdot K_e \cdot [H^+ + K_2 \cdot Cu^{2+}]}{[SO_4^{2-}] [H^+] [H^+ + K_{n5} \cdot Cu^{2+}] [N - q' - Cl_T + Cl^-]}$$

$$\text{soit } K_{n4} = \frac{\left[\begin{smallmatrix} NO_3^- \\ S \\ H \end{smallmatrix} \right] \left[OH^- \right]}{\left[\begin{smallmatrix} OH^- \\ S \\ H \end{smallmatrix} \right] \left[NO_3^- \right]} \approx \frac{2 \cdot 10^{-8}}{1}$$

La constante K_1 relative au chlore a été déterminée de deux façons. Une première méthode consiste à utiliser les résultats relatifs au nitrate de cuivre. Dans le second procédé, nous mesurons la quantité de chlore libérée par l'alumine dans l'eau pure. La valeur moyenne des résultats donne :

$$K_1 = \frac{\left[\begin{smallmatrix} Cl^- \\ S \\ H \end{smallmatrix} \right] \left[OH^- \right]}{\left[\begin{smallmatrix} OH^- \\ S \\ H \end{smallmatrix} \right] \left[Cl^- \right]} \approx \frac{10^{-6}}{1}$$

Nous vérifions ici que le chlore adsorbé à la surface de l'oxyde est bien fixé sur les sites considérés, puisqu'il peut être échangé plus ou moins complètement avec des ions nitrate.

Il nous faut noter enfin que, dans tous les cas, un phénomène limité à une simple fixation d'anions et de cations ne permet pas la détermination de constantes d'équilibre. Cette constatation nous a amené à considérer les réactions d'échanges anion du sel - oxydrile et cation métallique - proton exposées précédemment.

CHAPITRE III

ETUDE DE L'ADSORPTION DES REACTIFS

SUR L'ALUMINE ACTIVEE PAR TRAITEMENT THERMIQUE

MICHOUSAUCET et GERY ont mis en évidence une évolution des propriétés chimiques superficielles de l'alumine Θ , par chauffage de celle-ci à des températures supérieures à 500° C (22) (19). Un semblable traitement n'entraîne pas de modifications sensibles de surface et de structure, pour des températures inférieures à 1000° C (9). La quantité de cuivre adsorbée après traitement thermique étant supérieure à celle chimisorbable sur l'alumine de départ, ils concluaient à la création de nouveaux sites actifs à la surface de l'oxyde. Les deux catégories de sites peuvent être différenciées par des lavages à l'eau permutée. En effet, seule est libérée dans la solution la quantité de cuivre correspondant à un complexe normal, l'excédent de métal fixé sur les nouveaux sites fournit un complexe stable. D'autre part l'abandon, en atmosphère humide de l'alumine refroidie, ou l'addition d'eau liquide supprime ce phénomène.

A l'aide des constantes de réactions déjà connues, nous avons essayé de préciser la nature et les propriétés des nouveaux sites mis ainsi en évidence.

I - MODE OPERATOIRE

1°) Appareillage (Figure 6)

Le traitement thermique est effectué en déposant la poudre d'alumine dans un tube de quartz (1). Ce tube laboratoire lui-même placé dans un four (5) est relié d'une part à un système permettant d'obtenir le vide (piège à azote liquide et pompe à palettes), d'autre part à un montage permettant l'admission d'un liquide sur l'échantillon (2). La température au niveau de l'alumine est mesurée à l'aide d'un thermo-couple chromel-alumel. Une jauge de type Pirani permet de contrôler le vide (3).

2°) Traitement

L'oxyde d'aluminium est chauffé deux heures à la température de 800° C sous un vide de l'ordre de 10^{-2} mm de Hg. L'alumine est mise en contact sous vide avec la solution de sel cuivrique après refroidissement à la température ambiante. Par raison de simplification nous avons utilisé des solutions de sulfate de cuivre.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les courbes (1) et (2) de la figure 7 représentent l'adsorption des ions Cu^{2+} et SO_4^{2-} , en fonction de l'activité à l'équilibre de ces mêmes ions. Tout le chlore présent à la surface de l'alumine est libéré dans la solution. Il faut noter l'influence du traitement thermique sur la teneur en chlore qui n'est plus maintenant que de $1,3 \cdot 10^{-3}$ M. Des essais, effectués avec des solutions de concentration supérieure à 0,1 M, nous ont permis d'obtenir une saturation en anions et cations sensiblement égale à $6,4 \cdot 10^{-3}$ M.

FIGURE 6

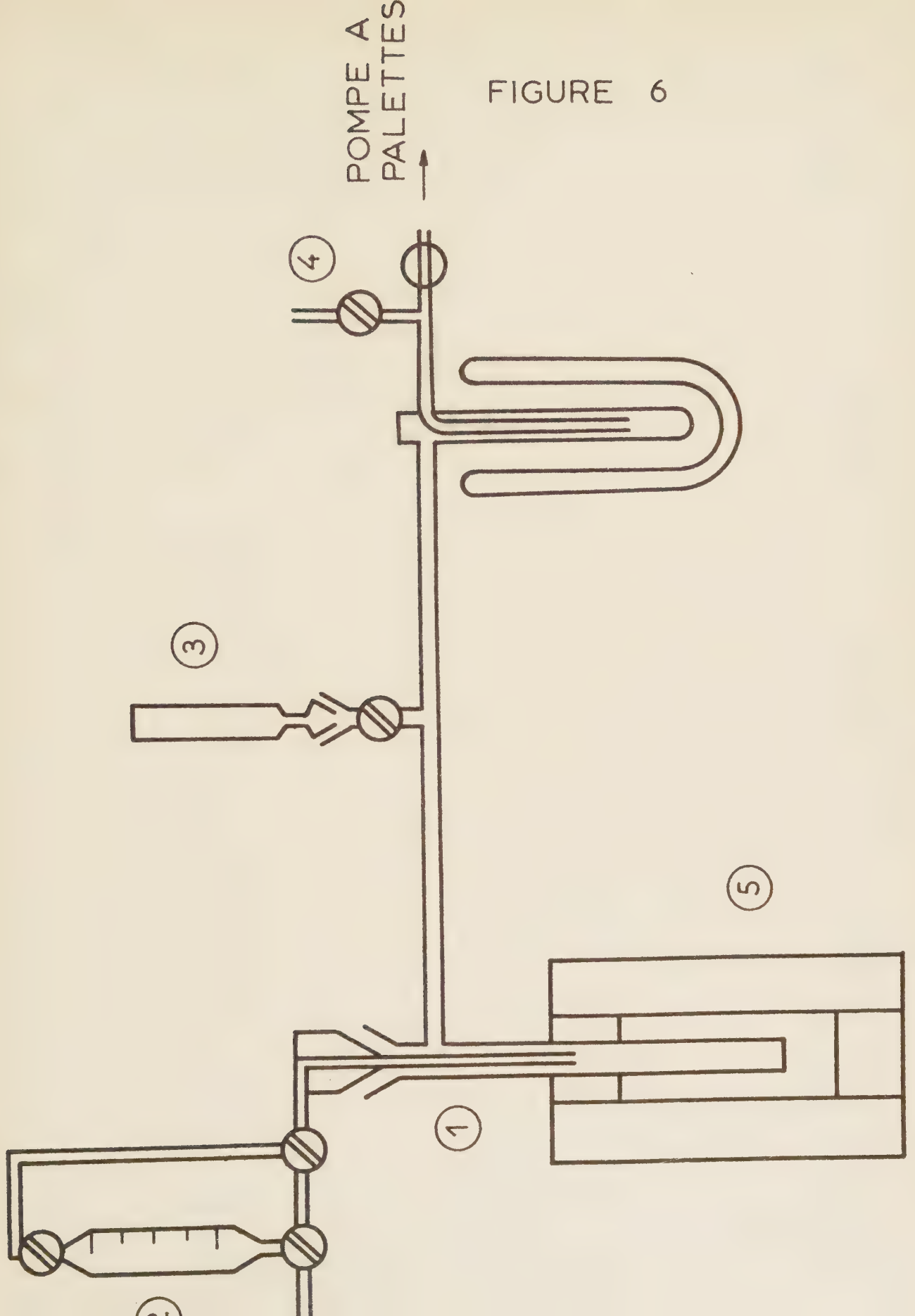
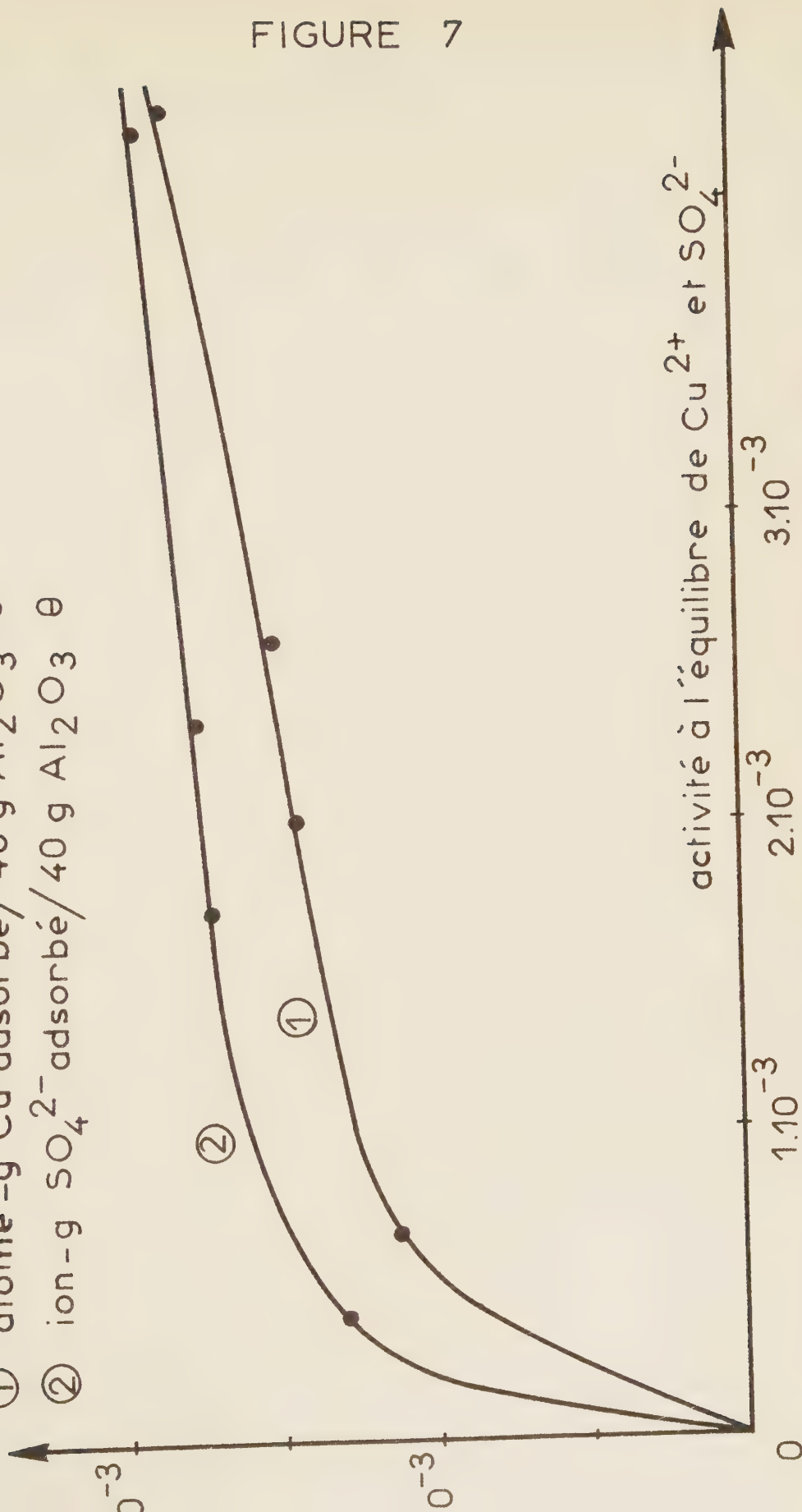


FIGURE 7

- ① atome -g Cu^{+} adsorbé / 40 g Al_2O_3 θ
 ② ion -g SO_4^{2-} adsorbé / 40 g Al_2O_3 θ



III - INTERPRETATION

Nous avons admis que le premier type de sites, considéré dans le chapitre précédent, ne subit pas d'altération au cours du chauffage et des traitements ultérieurs. Les sites actifs permanents seraient produits par la réaction des centres acides de Lewis avec l'eau chimisorbée, celle-ci pouvant se fixer très rapidement à des températures inférieures à 500° C (9) selon une réaction du type suivant :



Cette hypothèse est confirmée par les résultats de GERY étudiant la diffusion des ions cuivre à la surface des particules d'alumine (42). Un échantillon d'oxyde, dont une partie du cuivre adsorbé a diffusé sous l'effet d'un traitement thermique prolongé, adsorbe une nouvelle quantité de métal voisine de la quantité de cuivre ayant diffusé. Ce fait prouve que les sites responsables de la chimisorption n'ont pas évolué pendant le chauffage. Cette expérience a été effectuée plusieurs jours après le traitement thermique, afin d'éliminer la chimisorption supplémentaire dont nous avons parlé précédemment.

A l'aide des constantes d'équilibre déterminées dans le chapitre II, nous avons calculé les quantités q'_1 et q_1 d'anions et de cations chimisorbés par ce premier type de sites. Connaissant la fixation totale, nous obtenons par différence les quantités q'_2 et q_2 d'ions chimisorbés par le second type de sites. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

$[Cu^{2+}] = f.C_{Cu^{2+}}$	q_1	q_2	$[SO_4^{2-}] = f.C_{SO_4^{2-}}$	q'_1	q'_2	$[H^+] \text{ à l'équilibre}$
à l'équilibre	$\times 10^3$	$\times 10^3$	à l'équilibre	$\times 10^3$	$\times 10^3$	bre
$\times 10^3$			$\times 10^3$			$\times 10^6$
0,66	0,57	1,71	0,41	1,21	1,39	7,1
2	1,02	1,88	1,69	2,96	0,46	15,8
2,59	0,85	2,14	2,32	3,25	0,25	27,5
4,32	1,04	2,66	4,25	3,40	0,54	35,50

Tableau I

q_1 et q_2 représentent la quantité de cations Cu^{2+} adsorbés, alors que q'_1 et q'_2 sont relatifs à la fixation des anions SO_4^{2-} .

Cette adsorption supplémentaire peut s'exprimer à l'aide d'équations réactionnelles, analogues à celles précédemment décrites pour les sites permanents de l'alumine. En particulier nous vérifions la relation (10) :

$$\frac{q_2}{[Cu^{2+}]} = \frac{q'_2 \cdot K'_5}{[H^+] + K'_5 [Cu^{2+}]} + \frac{[N_2 - q'_2] K'_2}{[H^+] + K'_2 [Cu^{2+}]}$$

avec

$$K'_2 \approx \frac{38 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^{-3}}$$

$$K'_5 \approx \frac{8 \cdot 10^{-3}}{2,8 \cdot 10^{-3}}$$

$$N_2 \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \quad (\text{nombre de sites actifs supplémentaires})$$

Nous désignons par $\begin{pmatrix} S_1 & \text{anion} \\ & \text{cation} \end{pmatrix}$ le premier type de sites étudié, et par $\begin{pmatrix} S_2 & \text{anion} \\ & \text{cation} \end{pmatrix}$ le second, les nouvelles réactions mises en jeu sont indiquées par la figure 8.

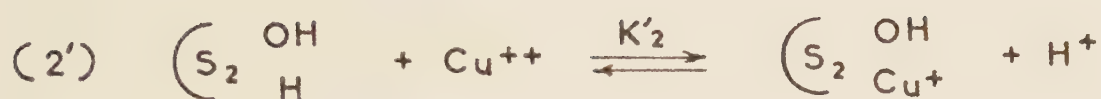
En accord avec les résultats expérimentaux, les valeurs numériques des constantes K'_2 et K'_5 montrent que les nouveaux complexes :



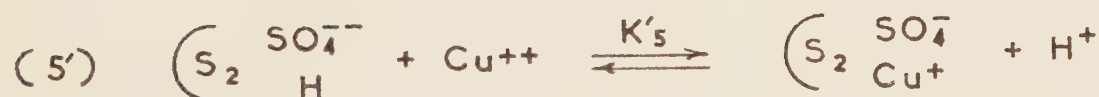
sont plus stables que leurs homologues :



Ici encore une fixation par des sites simples des différents ions à la surface de l'oxyde ne permet pas l'interprétation du phénomène, nous avons dû faire intervenir des réactions d'échanges sur des sites doubles, identiques à celles décrites au chapitre II.



$$K'_2 = \frac{\left[\left(\begin{array}{c} \text{S}_2 \text{ OH} \\ \text{Cu}^+ \end{array} \right) \right] \left[\text{H}^+ \right]}{\left[\left(\begin{array}{c} \text{S}_2 \text{ OH} \\ \text{H} \end{array} \right) \right] \left[\text{Cu}^{++} \right]}$$



$$K'_5 = \frac{\left[\left(\begin{array}{c} \text{S}_2 \text{ SO}_4^- \\ \text{Cu}^+ \end{array} \right) \right] \left[\text{H}^+ \right]}{\left[\left(\begin{array}{c} \text{S}_2 \text{ SO}_4^{--} \\ \text{H} \end{array} \right) \right] \left[\text{Cu}^{++} \right]}$$

Figure 8

IV - ETUDE DE LA NATURE DES NOUVEAUX SITES ACTIFS

TEICHNER et Collaborateurs (24) (35) ont montré que la compression d'une poudre d'alumine cristallisée de structure δ , constituée de particules sphériques de $150 \text{ \AA}$ de diamètre, crée une contrainte des ions superficiels. Des ions oxygène ainsi perturbés sont ensuite éliminés par un chauffage sous vide à 500° C . L'échantillon comprimé devient non stoechiométrique, semi-conducteur de type n et prend une couleur noire. Un chauffage en atmosphère d'oxygène sec rétablit la stoechiométrie et la couleur blanche. Nous avons étudié l'influence d'un traitement analogue sur l'adsorption des réactifs par l'oxyde d'aluminium de structure $\ominus$.

A/ Techniques expérimentales

1°) Compression

La poudre d'alumine est comprimée dans une matrice sous une pression finale de 4 t/cm^2 maintenue pendant une minute. Le temps nécessaire pour atteindre cette pression est de deux minutes.

2°) Traitement sous vide

Nous utilisons l'appareillage de la figure 6 avec un groupe de pompage amélioré comprenant : une pompe à palettes, une réserve de vide, une pompe à vapeur de mercure et deux pièges successifs à azote liquide. L'échantillon comprimé est chauffé sous une pression de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$ de mercure contrôlée à l'aide d'une jauge à ionisation. Nous introduisons le réactif (solution aqueuse de sulfate de cuivre) après retour du comprimé à la température ambiante.

3°) Traitement sous atmosphère contrôlée

Après isolement du groupe de pompage, l'oxygène sec est introduit en (4) figure 6. Le comprimé d'alumine est alors chauffé sous une pression déterminée, puis refroidi à la température ambiante et enfin désorbé pendant deux heures.

4°) Mise en solution

Après admission sous vide de la solution saline le comprimé est broyé avec un agitateur, afin de redonner à l'alumine son apparence de poudre. Dans tous les cas la phase liquide est recueillie après une précipitation rapide de la phase solide.

B/ Mode opératoire

Afin d'étudier l'influence de la compression, de l'atmosphère d'oxygène et de la température sur l'adsorption des ions en solution, nous avons effectué trois séries d'expériences : à température ambiante, à 500° C et à 800° C.

1°) Alumine comprimée non chauffée

Aucun écart sensible n'a été observé entre les propriétés chimiques de l'oxyde ainsi traité et celles de l'alumine en poudre initiale.

2°) Alumine comprimée chauffée à 500° C

- L'échantillon 1 est chauffé sous vide pendant quinze heures à 500° C et refroidi à la température ambiante. Au terme de ce traitement, il présente une coloration noire homogène qui persiste après réaction avec des solutions de sulfate de cuivre.

- L'échantillon 2, après avoir subi le traitement sous vide précédent, est chauffé pendant cinq heures à 500°C sous une pression d'oxygène de 180 mm de mercure. Il retrouve alors sa coloration blanche initiale.
- L'échantillon 3 est chauffé quinze heures à 500°C sous une pression d'oxygène de 180 mm de mercure.

3°) Alumine comprimée chauffée à 800°C

- L'échantillon 4, traité sous vide pendant deux heures, présente une coloration grise moins prononcée que l'échantillon 1.
- L'échantillon 5, traité sous vide pendant deux heures puis sous atmosphère d'oxygène (180 mm de mercure) pendant deux heures à 800°C , retrouve sa coloration blanche.

C/ Résultats expérimentaux

Nous avons déterminé par dosage les caractéristiques des systèmes oxyde d'aluminium - solution ionique, chaque échantillon réagissant avec des solutions de sulfate de cuivre de concentration $15,70 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ (solution a) et $6,30 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ (solution b). Nous n'avons pas décelé d'ions d'aluminium en proportions mesurables dans les solutions.

Le tableau II met en évidence la variation des quantités d'ions chimisorbés en mole/litre, sous l'influence des différents traitements. La dernière colonne représente la quantité de chlore restant à la surface de l'oxyde, après chauffage sous vide ou sous pression d'oxygène. Les ions chlore sont totalement libérés dans les solutions a et b par échange avec les anions de celles-ci.

N° de l'échantillon comprimé	Solution de départ	$q(\text{Cu}^{2+})$ $\times 10^3$	$q'(\text{SO}_4^{2-})$ $\times 10^3$	$[\text{H}^+]$ à l'équilibre $\times 10^6$	Cl $\times 10^3$
1	a	3,20	4,70	17,40	2,40
	b	2,67	3,92	12,60	
2	a	2,20	4,20	24,60	2,40
	b	1,55	3,55	21,40	
3	a	2,20	3,20	26,90	2,90
	b	1,60	3,10	22,40	
4	a	3,50	4,80	15,10	1,10
	b	2,60	3,40	8,30	
5	a	2,20	4,20	14,10	1,10
	b	2,65	3,40	7,60	

Tableau II

D/ Interprétation

Nous avons interprété les nouveaux systèmes à l'aide de la méthode exposée au paragraphe 3 de ce chapitre. Considérant que le premier type de sites ne subit pas d'altération au cours du traitement, nous déterminons les quantités supplémentaires q_2 et q'_2 d'ions chimisorbés. Nous faisons l'hypothèse que tous les sites nouveaux créés par traitement thermique sont de même nature chimique, les constantes relatives aux différentes réactions électro-chimiques mises en jeu étant du même ordre

de grandeur, et sensiblement voisines de celles déterminées au paragraphe 3 (alumine chauffée sous vide de 10^{-2} mm de mercure). L'utilisation des formules (10) et (11) permet alors, pour chaque échantillon, de déterminer la quantité N_2 de sites supplémentaires créés, exprimée en mole pour 40 g. d'alumine.

Ces différentes hypothèses sont justifiées par l'expérience suivante. Un échantillon d'alumine noire de type 4, sorti du tube laboratoire après retour à la température ambiante, est humecté d'eau pure et abandonné dans l'air pendant une heure. Bien que sa coloration ne change pas nous observons, par réaction avec des solutions de sulfate de cuivre, une disparition des nouveaux sites d'adsorption créés par chauffage. Nous avons obtenu un phénomène analogue avec l'alumine en poudre chauffée sous vide de 10^{-2} mm de Hg.

Echantillon	1	2	3	4	5
$N_2(a) \times 10^3$	2	0,8	0,7	2,2	1,5
$N_2(b) \times 10^3$	1,8	1,1	0,9	2	1,3
Couleur de l'échantillon	noir	blanc	blanc	gris	blanc

Tableau III

Le tableau III met en évidence les variations de la quantité de sites supplémentaires selon le traitement subi par l'oxyde. Compte tenu des erreurs expérimentales la correspondance entre les valeurs de N_2 calculées à partir des solutions a et b est satisfaisante. Il semble que N_2 croisse avec la température de chauffage de l'alumine, et varie en raison inverse de la pression d'oxygène, selon une relation du type :

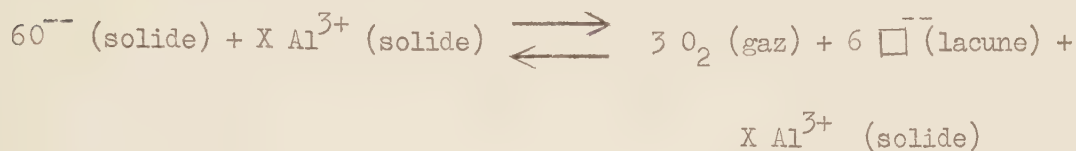
$$N_2 = f \left(T, \frac{1}{P_{O_2}} \right)$$

D'autre part, si nous considérons les expériences effectuées sous vide poussé, la quantité de chlore restant à la surface de l'oxyde diminue nettement avec la température de chauffage considérée.

Sous vide poussé le rôle de l'oxygène dans cette activation nous a conduit à rapprocher nos résultats de ceux de TEICHER (35). Nous pouvons admettre une réaction chimique superficielle caractérisée par un départ d'oxygène de la surface de l'oxyde, bien que la pression d'équilibre de dissociation de l'alumine, calculée à partir de données thermodynamiques, soit de l'ordre de 10^{-25} mm de Hg (36). L'alumine noire produite aux basses pressions accuserait un fort déficit superficiel en oxygène. Une série d'expériences à la balance Mac Bain ne nous a pas permis d'observer une reprise de poids due à une adsorption d'oxygène, celle-ci étant trop faible.

Nous pouvons interpréter cette réaction superficielle comme étant due à la création d'un désordre dans le solide, interprétable par la théorie de Schottky-Wagner (40). Ce désordre est localisé dans la zone superficielle des particules d'alumine. Le degré de désordre correspondant à la fraction des ions ayant quitté leur position initiale dans le solide est essentiellement fonction de la température (41). A température constante une expression correcte du phénomène est obtenue par simple application de la loi d'action de masse aux différentes espèces chimiques, les sites vacants étant considérés comme une espèce.

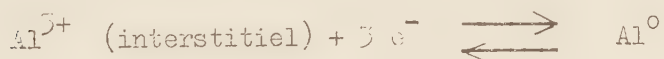
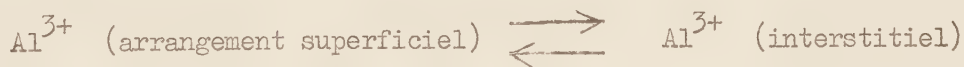
Dans le cas des traitements à 500° C, nous pouvons imaginer un désordre du type Schottky où les ions aluminium restent fixes dans le solide. Il y a alors création de lacunes d'oxygène. Nous pouvons représenter les réactions équilibrées, relatives à la zone superficielle du solide, de la façon suivante (37) (38) :



Les électrons piégés par les lacunes peuvent être libérés selon les réactions :



Si certains ions aluminium sont mobiles nous pouvons avoir en outre les réactions :



Il est possible que la quantité N_2 de sites actifs soit en relation avec la création de lacunes dans le réseau superficiel. Cette hypothèse semble plus probable que celle qui consiste à relier N_2 à des fissures, produites par une déshydratation poussée du solide. En effet la quantité N_2 , obtenue par traitement sous vide poussé à 600° C, est inférieure à celle obtenue sous vide de 10^{-2} mm de Hg. De même N_2 diminue sous

l'effet d'un chauffage ultérieur de l'alumine noire sous oxygène sec.

Une étude systématique de N_2 , en fonction de la pression d'oxygène pour une même température, préciserait la première hypothèse, de même que des mesures de conductivité (39). Il serait d'autre part intéressant de faire des essais d'adsorption en milieu non aqueux, afin d'éviter la perturbation introduite par les molécules d'eau qui peuvent être éventuellement réduites par l'alumine (35).

RESUME ET CONCLUSION

Les composés chimiques superficiels, susceptibles de se former par réaction entre un oxyde métallique solide et une solution ionique, sont difficiles à caractériser. La mise en oeuvre de solides à grande surface spécifique augmente la précision de l'analyse chimique, et permet de caractériser le composé superficiel par une formule brute.

Le but de notre étude était d'interpréter en termes de réactions électro-chimiques les propriétés des surfaces d'oxydes vis à vis des "acides" et des "bases", cette terminologie étant prise dans son sens le plus large.

Nous avons montré que la surface d'un oxyde peut être considérée comme un échangeur à la fois anionique et cationique, qu'un centre actif cationique C est toujours associé à un centre anionique A, cette paire constituant ce que nous appelons un site actif (S). Chacune des réactions superficielles mises en jeu peut être caractérisée par une certaine constante d'équilibre telle que K_1 , K_2 , K_3 , ...



Notre interprétation permet d'améliorer les nombreux dosages d'acidité protonique récemment proposés. En effet, les résultats donnés par les auteurs dépendent des conditions expérimentales, car les réactions équilibrées mises en jeu ne permettent généralement pas une détermination directe du nombre total de sites de même activité. Par contre, au moyen de plusieurs déterminations, effectuées à différentes concentrations et à température constante, il est possible de calculer une constante d'équilibre utilisable pour extrapoler le dosage à recouvrement total.

Nous avons montré que la surface de l'alumine peut être considérée comme homogène pour une famille de sites donnée, ce qui permet la détermination des constantes d'équilibre de réactions électro-chimiques en phase hétérogène. L'analyse dans le cas général se complique mais peut théoriquement être effectuée quel que soit le nombre de sites distincts. Cette méthode d'étude des équilibres électro-chimiques peut être appliquée à divers systèmes solides - solutions ioniques. Les constantes peuvent toujours être déterminées si les méthodes de dosage des ions en solution sont suffisamment sensibles.

Enfin l'analyse des propriétés chimiques superficielles est susceptible de manifester des changements de structure non décelables aux rayons X, résultant de traitements thermiques ou mécaniques. Nous avons ainsi mis en évidence une évolution de réactivité de l'oxyde d'aluminium, chauffé sous pression atmosphérique à des températures supérieures à 500° C, par création de nouveaux centres de chimisorption, et déterminé de nouvelles constantes d'équilibre. Une étude, sous vide poussé et sous atmosphère contrôlée, a permis d'une part d'imaginer un mécanisme réactionnel responsable de cette activation de l'oxyde, et d'autre part de préciser la nature des centres actifs.

Nous n'avons pas abordé dans ce travail l'étude des réactions avec des molécules polyfonctionnelles "polyions", susceptibles de complexer simultanément plusieurs sites actifs de la surface. Cette étude permettrait d'étendre les concepts théoriques précédemment énoncés en vue d'une théorie plus générale.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G.R. SCHWAB, U.K. JOCKERS - Angew. Chem. 50, 546 (1937)
- (2) F.W. JACOB and U.F.C. TOMPKINS - Trans. Faraday Soc. 41, 388 (1945)
- (3) R. FRICKE, U.W. NEUGEBAUER, H. SCHÄFER - Z. Anorg. Allg. Chem. 273,
215 (1953)
- (4) HANSFORD R.C. - Advance in Catalysis 4, 20 (1952)
- (5) M.W. TAMELE - Disc. of the Faraday Society 8, 270 (1950)
- (6) C.J. PLANCK - Anal. Chem. 24, 1304 (1952)
- (7) L. de MOURGUES - Thèse Lyon (1956)
- (8) Y. TRAIBOUZE, L. de MOURGUES, M. PERRIN - C.R. 236, 1023 (1953)
- (9) J. LENOIR - Thèse Lyon (1960)
- (10) F. UMLAND - Z. Electrochem 60, 689-700 (1956)
- (11) S. ALRLAND, I. GRENTHE, B. NÖREN - Acta Chemica Scand. 14, 1059-1076
(1960)
- (12) J.M. VERGNAUD - Bull. de la Soc. Chim. de France, 1217 (1963)
- (13) R. LUIBROSO - journal de Recherches du C.N.R.S. 50, 33-53 (1960)
- (14) HOLM, BAILEY, CLARK - Journal of Phys. Chem. 63, (2) 129-133 (1959)
- (15) E. WILHEM et R. WEY - Bull. Serv. Carte geolog. Als. Lorr. 14 (4)
149-158 (1961)
- (16) L.J. PIERONI and J.S. DRANOFF - A.I. CH. E. Journal 9, 42-45 (1) (1963)
- (17) M.L. CHANG and G.W. THOMAS - Soil Science Soc. of Am. Proceedings 27
(3) 281-283 (1963)
- (18) W. FISCHER, A. KULLING - Z. Electrochem 60 (8) 680 (1956)
- (19) M. GERY - Thèse Doctorat troisième cycle, Lyon (1963)
- (20) CUMER, CAILLAT, ELSTON, JUILLET, POINTUD, PRETTRE, TEICHNER - Bull. Soc.
Chim. Fr. 152 (1959)
- (21) J.P. CUMER - Thèse Lyon (1960)
- (22) H. A. MICHOU-SAUCET - Thèse Doctorat troisième cycle Lyon (1963)
- (23) W. HOLTZMAN - Journal of Colloïde Science 17, 363-382 (1962)

- (24) R. CAILLAT, J.P. CUER, J. ELSTON, F. JUILLET, R. POINTUD, M. PRETTRE
et S.J. TEICHNER - Bull. Soc. Chim. de France 152 (1959)
- (25) CHARLOT - "Les Réactions Electrochimiques", Masson, Paris, p. 165 (1959)
- (26) I.I. KOLTHOFF, J.J. LINGANE - "Polarography", Interscience Publishers,
New-York London p. 533 (1952)
- (27) CHARLOT - "Les Réactions Electrochimiques" Masson, Paris, p. 163 (1959)
- (28) G.M. SCHWAB, U.K. JOCKERS - Angew. Chem. 50, 546 (1937)
- (29) CH. EYRAUD, J. LENOIR, G. SICLET, M.A. MICHOU-SAUCET, P. PIERRON -
C.R. Acad. Sc. 256, 2404-2406 (1963)
- (30) CH. EYRAUD, J. LENOIR, F. CORBET - C.R. 248, 1825 (1959)
- (31) H. GERY, J. LENOIR, CH. EYRAUD - C.R. 254, 128 (1962)
- (32) CH. EYRAUD, J. LENOIR - Bull. Soc. Chim. Fr. Section de Lyon, séance du
27 mai 1959
- (33) C.W. DAVIES - Trans. Farad. Soc. 23, 351 (1927)
- (34) THOMSON - J. Roy. Agl. Soc. England 11, 313 (1850)
- (35) B. ARGHIROPOULOS, J. ELSTON, P.L. HILAIRE, F. JUILLET et S.J. TEICHNER -
Intern. Symp. React. Solids (1960)
- (36) F.D. RICHARDSON et J.H. JEFFES - J. Iron Steel Inst. London 160, 261
(1945)
- (37) WAGNER - Z. Phys. Chem. B 22, 181 (1933)
- (38) D.J.M. BLVAN and J.S. ANDERSON - Disc. Farad. Soc. 8, 238 (1950)
- (39) H. DUENWALD, C. WAGNER - Z. Phys. Chem. B 22, 212 (1933)
- (40) C. WAGNER and W. SCHOMTKY - Z. Phys. Chem. B 11, 163 (1931)
- (41) C. WAGNER and BEYER - Z. Phys. Chem. B 32, 113 (1936)
- (42) H. GERY - Thèse à paraître

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
Chapitre I - <u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	4
I - Réactif solide	4
II - Protocole d'adsorption	5
III - Analyse chimique des solutions	7
Chapitre II - <u>DETERMINATION DES CONSTANTES D'EQUILIBRE</u> <u>DES REACTIONS</u>	16
I - Principe de la méthode	16
II - Résultats expérimentaux	17
III - Réactions d'échanges mises en jeu	18
IV - Calcul des constantes d'équilibre	25
Chapitre III - <u>ETUDE DE L'ADSORPTION DES REACTIFS SUR L'ALU-</u> <u>MINE ACTIVEE PAR TRAITEMENT THERMIQUE</u> ...	33
I - Mode opératoire	34
II - Résultats expérimentaux	34
III - Calcul des nouvelles constantes d'équilibre ...	39
IV - Etude de la nature des centres actifs	45
RESUME et CONCLUSION	53
BIBLIOGRAPHIE	55

Vu :

Les Membres du Jury

MM. CH. EYRAUD

S. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon le 22 juin 1964

Le Recteur, Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

